

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-031104**

(43)Date of publication of application : **04.02.1997**

(51)Int.Cl.

C08B 37/08

(21)Application number : **07-186866**

(71)Applicant : **KITOSAN SHOKUHIN
KOGYO KK**

(22)Date of filing : **24.07.1995**

(72)Inventor : **KAGE TSUGUHEI
YAMAGUCHI TATSUAKI**

(54) PRODUCTION OF LOW-MOLECULAR CHITOSAN AND CHITOOLOGOSACCHARIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a low-molecular chitosan of a relatively large degree of polymerization and a chitooligosaccharide at efficiency better than that in a conventional method by colloidizing chitosan in an acid solution and hydrolyzing the obtained microparticulate chitosan with a strong acid.

SOLUTION: This low-molecular chitosan and this chitooligosaccharide are produced by colloidizing chitosan in an acid solution to form an emulsified colloidal solution and hydrolyzing the colloidal microparticulate chitosan with a strong acid. By adding hydrogen peroxide to the reaction solution of these formed products, they can be decolorized without any complicated operation. Further, by neutralizing the acid in the decolorized product with calcium hydroxide and extracting the by-products glucosamine and calcium chloride with ethanol of a water content of 10wt.% or below, the desalting and purification of the products can be simultaneously performed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31104

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 B 37/08

C 0 8 B 37/08

A

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平7-186866

(22) 出願日 平成7年(1995)7月24日

(71) 出願人 395005310

キトサン食品工業株式会社

大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目9番15号

(72) 発明者 景 世兵

千葉県習志野市藤崎4丁目16番23号 ハイ
クレスト津田沼

(72) 発明者 山口 達明

東京都杉並区善福寺3丁目15番6号

(74) 代理人 弁理士 辻本 一義

(54) 【発明の名称】 低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合度が比較的大きい低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造できる方法を提供しようとするもの。

【解決手段】 キトサンを酸溶液中に乳状コロイドとし、コロイド化した微粒子状のキトサンを、強酸により加水分解する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キトサンを酸溶液中に乳状コロイドとし、コロイド化した微粒子状のキトサンを、強酸により加水分解することの特徴とする低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法。

【請求項2】 上記のようにして製造した低分子キトサン及びキトオリゴ糖の反応溶液に、過酸化水素を添加することにより脱色を行うようにした請求項1記載の低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法。

【請求項3】 上記の脱色後の生成物中の酸を水酸化カルシウムによって中和し、副生したグルコサミンと塩化カルシウムとを含水率10重量%以下のエタノールで溶解抽出するようにした請求項2記載の低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、低分子キトサン及びキトオリゴ糖を効率良く経済的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】中性のオリゴ糖や低分子キトサンは、食品添加物や医薬品、生化学材料などとして広範な用途に利用することができる。そして、従来はキトサンを濃塩酸などで直接加水分解することにより製造していた。

【0003】しかし、キトサンを濃塩酸で加水分解した場合、反応系が不均一であるためにキトサン鎖の端から分解が進みやすく、キトサンの大部分はD-グルコサミン単糖まで分解されてしまい、したがって、重合度が比較的大きいオリゴ糖や低分子キトサンを効率良く製造することは困難であった。

【0004】また、上記従来の方法で得られた分解物の中には多量の有色物や酸が含まれており、従来は活性炭によりキトサンの加水分解物を脱色していた。しかし、この加水分解物の脱色には多量の活性炭を必要とすると共にその脱色も不十分であり、しかも生成物のキトオリゴ糖の吸着損失も多く、且つ操作が複雑であるなどの欠点があった。さらに、中和した生成物の脱塩は活性炭やイオン交換樹脂のカラム或いは透析により行われていた。しかし、経済性や効率が悪く大量生産も困難であった。

【0005】すなわち、活性炭による脱色や脱塩などの後処理や精製は、非常に効率が悪く非経済的であるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明は、重合度が比較的大きい低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造できる方法を提供しようとするものである。

【0007】またさらに、脱色や脱塩などの後処理や精製を従来よりも効率よく行うことができる低分子キトサ

ン及びキトオリゴ糖の製造方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためこの発明では次のような技術的手段を講じている。

【0009】この発明の低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法では、キトサンを酸溶液中に乳状コロイドとし、コロイド化した微粒子状のキトサンを、強酸により加水分解するようにした。なお、反応時間は比較的短時間とすることが好ましい。

【0010】キトサンを酸溶液中に乳状コロイドとすることにより、キトサンの加水分解の反応を出来るだけ均一なものとすることができる。このように均一系に近い状態とすることにより、キトサン鎖の端からだけでなく内側の方からも分解が生ずることとなる。したがって、グルコサミンの生成を抑制しつつ低分子キトサン及びキトオリゴ糖を製造することができる。

【0011】また、上記のようにして製造した低分子キトサン及びキトオリゴ糖の反応溶液に、過酸化水素を添加することにより煩雑な操作を行うことなしに脱色を行うことができる。

【0012】さらに、上記の脱色後の生成物中の酸を水酸化カルシウムによって中和し、副生したグルコサミンと塩化カルシウムとを含水率10重量%以下のエタノールで溶解抽出することにより、生成物の脱塩と精製とを同時に行うことができる。なお、副生成物である塩化カルシウムは、エタノールの溶液から簡単に回収することができる。

【0013】

【発明の効果】この発明は上述のような構成であり、次の効果を有する。

【0014】グルコサミンの生成を抑制しつつ製造することができるので、重合度が比較的大きい低分子キトサン及びキトオリゴ糖を従来よりも効率良く製造することができる。

【0015】また、さらに請求項2、3のように構成すると、脱色や脱塩などの後処理や精製を従来よりも効率よく行うことができる。

【0016】

【実施の形態】以下、この発明の低分子キトサン及びキトオリゴ糖の製造方法を、実施形態により説明する。

【0017】キトサンの加水分解の反応を均一とするため、先ずキトサンを酸溶液中に乳状コロイドとした。そして、コロイド化した微粒子状のキトサンを60～80℃の濃塩酸に加え、極めて均一系に近い状態で短時間分解反応を行った。

【0018】次に、キトサンの加水分解物を過酸化水素により脱色した。すなわち、キトサンの加水分解物の反応溶液に対して、約0.5%以下の過酸化水素を直接添加することにより、煩雑な操作を行うことなしに脱色

を行った。

【0019】さらに、水酸化カルシウムを用いて生成物中の酸を中和し、含水率10重量%以下のエタノールで塩化カルシウムを溶解抽出することにより、生成物の脱塩と精製を同時に行った。副生成物である塩化カルシウムは、エタノールの溶液から簡単に回収することができた。

【0020】

【実施例】次に、実施例をより具体的に説明する。

【0021】キトサン10gを250mlの水に分散し、塩酸5mlを少しずつ添加して攪拌しながら50～80℃で2時間溶解活性化させた。その後、強く攪拌しながら28%の過酸化水素1mlと濃塩酸20mlを少しずつ追加して、キトサン溶液を乳状コロイドとした。そして、遠心分離によりキトサンのコロイド体を脱水した。脱水したキトサングルを、70mlの60～80℃濃塩酸に強く攪拌しながら加え、80℃で5～6時間分解反応させた。

【0022】次いで、得られた反応混合溶液に脱色のために28%の過酸化水素1mlを加えてから、エバポレータで反応溶液を50mlまで濃縮した。その濃縮物を冷やしてから、900mlのエタノールに入れて沈殿させた。吸引濾過して沈殿物をエタノールで二回洗って、低分子キトサン及びキトオリゴ糖の塩酸塩を調整した。

【0023】得られた低分子キトサン及びキトオリゴ糖の塩酸塩を含水率10重量%以下のエタノール1000mlに分散させ、水酸化カルシウムでpH7.5まで中和した。続いて吸引濾過、10%のエタノールで洗浄し副生したグルコサミン及び塩化カルシウムを洗い出して、低分子キトサン及びキトオリゴ糖を調整した。

【0024】得られた低分子キトサン及びキトオリゴ糖から水溶性のキトオリゴ糖分を水で抽出し、低分子キトサンとキトオリゴ糖を分離した。再沈殿により不純物を除去し、真空乾燥などを行うことにより低分子キトサンとキトオリゴ糖の白い粉末をそれぞれ3.75g、4.

08gを得ることができた。

【0025】イオン交換クロマトグラフィー、ゲル濾過で低分子キトサンの平均分子量、及びキトオリゴ糖の構成糖の分析を行った。その結果を次に示す。

【0026】低分子キトサンの平均分子量は、3000～9000であった。なお、従来の方法で製造した場合、分子量3000～9000の低分子キトサンは殆ど得られない。

【0027】また、この実施例の方法で得たキトオリゴ糖の構成糖の分析結果を、表1に示す。なお、従来の方法で製造した場合のキトオリゴ糖の構成糖の分析結果を、表2に示す。表中、Glcとはグルコサミンの単位を、nはグルコサミンの単位数を示す。

【0028】これらの表を比較すると、本実施例のものの方が、従来の方法で製造したものよりもグルコサミンの単位数が大きなものの割合が多いことが分かる。

【0029】

【表1】

キトオリゴ糖の構成糖 (Glc)_n の割合

| n数 | 2 | 3 | 4 | 5～9 | 10～14 |
|----|------|------|------|------|-------|
| % | 15.6 | 12.6 | 23.1 | 37.8 | 9.1 |

【0030】

【表2】

キトオリゴ糖の構成糖 (Glc)_n の割合

| n数 | 2 | 3 | 4 | 5～9 | 10～14 |
|----|------|------|-----|------|-------|
| % | 45.2 | 35.4 | 8.7 | 10.6 | 0 |